

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-348462

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl.

C08L 75/04
B29C 41/18
C08G 18/00
C08G 18/40
C08G 18/65
C08J 5/00
C08L 25/00
// B29K 25:00
B29K 75:00
B29L 31:58

(21)Application number : 2001-154795

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 24.05.2001

(72)Inventor : MATSUURA KAZUNARI
NISHIGUCHI HIDEO
TAKEUCHI YOSHITO
NOMURA MASATO

(54) COMPOSITE RESIN COMPOSITION FOR SLUSH MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composite resin composition for slush molding which generates a molded article excellent in softness and durability.

SOLUTION: The composite resin composition for slush molding consists of (A) a thermoplastic (co) polymer containing at least 80 wt.% of (A1) an aromatic vinyl monomer unit and (B) a thermoplastic polyurethane resin. It is desirable that the weight ratio (A)/(B) is 10/90-60/40 and is more desirable that the resin composition is a bead-like powder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-348462

(P2002-348462A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002. 12. 4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 8 L 75/04		C 0 8 L 75/04	4 F 0 7 1
B 2 9 C 41/18		B 2 9 C 41/18	4 F 2 0 5
C 0 8 G 18/00		C 0 8 G 18/00	A 4 J 0 0 2
18/40		18/40	4 J 0 3 4
18/65		18/65	Z
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-154795(P2001-154795)

(22) 出願日 平成13年5月24日 (2001. 5. 24)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 松浦 一成

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(74) 代理人 100098969

弁理士 矢野 正行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スラッシュ成形用複合樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ソフト感および耐久性に優れた成形体を与えるスラッシュ成形用複合樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 芳香族ビニル単量体 (A 1) 単位の含有量が少なくとも80重量%である熱可塑性 (共) 重合体 (A) および熱可塑性ポリウレタン樹脂 (B) からなり、好ましくは (A) と (B) の重量比が10:90~60:40であり、更に好ましくはビーズ状の粉体であることを特徴とするスラッシュ成形用複合樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ビニル単量体(A1)単位の含有量が少なくとも80重量%である熱可塑性(共)重合体(A)および熱可塑性ポリウレタン樹脂(B)からなることを特徴とするスラッシュ成形用複合樹脂組成物。

【請求項2】 該複合樹脂が、上記(A)の存在下で、有機ポリイソシアネート(B1)と高分子ポリオール(B2)と必要により鎖伸長剤(B3)および/または停止剤(B4)を反応させることにより(B)を形成してなる樹脂である請求項1記載の複合樹脂組成物。

【請求項3】 (A)と(B)の重量比が10:90~60:40である請求項1または2記載の複合樹脂組成物。

【請求項4】 ビーズ状の粉体である請求項1~3のいずれか記載の複合樹脂組成物。

【請求項5】 (A)とイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーとの混合物を、分散安定剤(C)を含む水中に分散して伸長反応させて複合樹脂の水性分散体を形成させ、該水性分散体から分離乾燥してビーズ状の粉体にしたものである請求項4記載の複合樹脂組成物。

【請求項6】 (A)および(B)のいずれか一方からなる連続相中に、他方が5 μ m以下の平均直径の分散相を形成してなる請求項1~5のいずれか記載の複合樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1~6のいずれか記載の複合樹脂組成物と、可塑剤(D1)、ラジカル重合性不飽和基を分子内に2個以上有する化合物(D2)、顔料(D3)および安定剤(D4)から選ばれる添加剤(D)とからなるスラッシュ成形用材料。

【請求項8】 平均粒径が50~400 μ mの粉体であり、かつ100 μ m未満の粒子の含有量が50重量%以下である請求項7記載の材料。

【請求項9】 請求項7または8記載の材料をスラッシュ成形することからなる成形方法。

【請求項10】 請求項9記載の成形方法で製造されてなる成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、とくに自動車の内装部材の製造に用いられるスラッシュ成形用材料に適する複合樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、スラッシュ成形用複合樹脂としては、①ポリオレフィン系樹脂とポリウレタン樹脂との複合樹脂を用いたもの(例えば特開平6-116490号公報)、②アクリル樹脂とポリウレタン樹脂との複合樹脂を用いたもの(例えば特開平6-306248号公報)などが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の

ものは成形体の外観および耐久性(耐光性、耐熱性、耐薬品性等)が不十分であるという問題点があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、優れた耐久性を有する成形体を与える複合樹脂組成物を見だし、本発明に到達した。

【0005】すなわち本発明は、芳香族ビニル単量体(A1)単位の含有量が少なくとも80重量%である熱可塑性(共)重合体(A)および熱可塑性ポリウレタン樹脂(B)からなることを特徴とするスラッシュ成形用複合樹脂組成物(以下、単に「複合樹脂」ということがある。)；該複合樹脂組成物と、可塑剤、ラジカル重合性不飽和基を分子内に2個以上有する化合物、顔料および安定剤から選ばれる添加剤(D)とからなるスラッシュ成形用材料；該材料をスラッシュ成形することからなる成形方法；並びに、該成形方法で製造されてなる成形体である。

【0006】本発明において、芳香族ビニル単量体(A1)としては、スチレン系モノマー(スチレン、及びその置換体たとえば α -メチルスチレン、クロロステレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン)、ナフタレン系ビニルモノマー(たとえばビニルナフタレン)、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものはビニルトルエン、および特にスチレンである。本発明における熱可塑性(共)重合体(A)には、(A1)の(共)重合体、および(A1)とこれと共重合が可能な他の単量体(A2)との共重合体が含まれる。

【0007】該(A2)としては、たとえばニトリル基含有単量体[(メタ)アクリロニトリルなど]；アクリル系単量体[(メタ)アクリル酸、およびその誘導体、たとえば(シクロ)アルキル基の炭素数1~20の(シクロ)アルキル(メタ)アクリレート[メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなど]、アルコキシ(炭素数1~4)アルキル(炭素数2~4)(メタ)アクリレート[メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシブチル(メタ)アクリレートなど]、ヒドロキシアルキル(炭素数2~4)(メタ)アクリレート[2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなど]、ヒドロキシポリオキシアルキレン(アルキレン基の炭素数2~4)(メタ)アクリレート[ポリエチレングリコール(重合度2~10)モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(重合度2~10)モノ(メタ)アクリレートなど]、アミノ基含有(メタ)アクリレート

【モノーもしくはジアルキル（炭素数1～4）アミノアルキル（炭素数2～4）（メタ）アクリレートたとえばN、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート】、エポキシ基含有（メタ）アクリレート【グリシジル（メタ）アクリレートなど】、（メタ）アクリルアミド類【（メタ）アクリルアミド、そのヒドロキシアルキル（炭素数1～3）置換体たとえばN-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-アルキル（炭素数1～4）置換体たとえばN-ブチル（メタ）アクリルアミド】など】；脂肪族炭化水素単量体【炭素数2～6またはそれ以上のアルケンたとえばエチレン、プロピレン、炭素数4～8のアルカジエンたとえばブタジエン、イソプレン】；ビニルエステル類【炭素数2～8またはそれ以上の脂肪酸のビニルエステルたとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル】；ビニルエーテル類【アルキル（炭素数1～4）ビニルエーテルたとえばメチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル】；不飽和ポリカルボン酸およびその誘導体【マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジカルボン酸、これらジカルボン酸の無水物、これらジカルボン酸のモノーおよびジ（シクロ）アルキル（炭素数1～20）エステル）、マレイミド類（フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなど）など】；ハロゲン含有単量体【塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなど】；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものはニトリル基含有単量体であり、特に好ましいものはアクリロニトリル（以下ANと略記）である。なお、「アクリル系単量体」の語は、（メタ）アクリル酸およびその誘導体（エステルおよびアミド）を包含する意味で用いる。

【0008】（A）としては、アクリル系単量体単位を含有しないもの、およびその含有量が他の単量体単位に対して20%以下とくに15%以下のものが、耐久性の点から好ましい。上記および以下において%は重量%である。（A）中の（A1）単位の含有量は、耐久性の観点から、通常少なくとも80%、好ましくは85%以上、さらに好ましくは90～100%である。（A2）が（メタ）アクリロニトリルである場合のその量は0～20%、好ましくは5～15%である。また、（A）は水不溶性であることが好ましく、親水性の（A2）を併用する場合の量は好ましくは5%以下、とくに2%以下である。

【0009】（A）の具体例としては、ポリスチレン、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-AN共重合体、スチレン-アルキル（メタ）アクリレート共重合体、スチレン-AN-アルキル（メタ）アクリレート共重合体などが挙げられる。

【0010】（A）の数平均分子量【ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法による。以下同

様】は特に限定されないが、通常1,000～200,000、好ましくは1,500～50,000、さらに好ましくは1,800～20,000である。また、該（A）の熱軟化温度は通常50～200℃、好ましくは70～180℃である。

【0011】（A）の製造方法は特に限定されず、公知の方法、たとえば公知のラジカル重合開始剤を用いて溶液重合または塊状重合【後述の（B）の前駆体または構成原料の存在下での重合を含む】する方法が挙げられる。該重合開始剤としては、例えば有機過酸化物質【ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、t-ブチルパーベンゾエート、キュメンハイドロパーオキサイド等】；アゾ化合物【2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビスイソバレロニトリル等】；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。重合開始剤の使用量は、（A1）と（A2）の合計重量に対して通常0.1～5重量%である。また、必要により公知のラジカル連鎖移動剤（ラウリルメルカプタン等）を併用することができる。重合温度は通常50～200℃、好ましくは60～150℃である。

【0012】本発明における熱可塑性ポリウレタン樹脂（B）としては、有機ポリイソシアネート（B1）と高分子ポリオール（B2）と必要により鎖伸長剤（B3）および/または停止剤（B4）とから構成されるものが使用できる。

【0013】（B1）としては、炭素数（NCO基中の炭素を除く。以下同様）2～12の脂肪族ポリイソシアネート【エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサ-1,6-ジイソシアネート、リンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトエチルカプロエート等】；炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネート【イソホロンジイソシアネート（IPDI）、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水添MDI）、シクロヘキシルレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシルレンジイソシアネート等】；炭素数8～15の芳香脂肪族ポリイソシアネート【m-およびp-キシリレンジイソシアネート（XDI）、 α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）等】；炭素数6～15の芳香族ポリイソシアネート【2,4-および/または2,6-トリレンジイソシアネート（TDI）、ジエチルベンゼンジイソシアネート、2,4'-および/または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ナフチレンジイソシアネート等】；これらの変性物（カーボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、ウレタン基、ウレア基、ビウレット基、イソシアヌレート基などを含有する変性物）；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0014】(B1)のうち好ましいものは、成形体の耐光性の観点から脂肪族ポリイソシアネートおよび脂環式ポリイソシアネートであり、特に好ましいものはHDI、IPDIおよび水添MDIである。

【0015】高分子ポリオール(B2)としてはポリエステルポリオール(B21)、ポリエーテルポリオール(B22)およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。該(B2)の水酸基当量(水酸基価測定に基づく、水酸基当たりの数平均分子量。以下同様)は、成形体のソフト感および所望の強度を得る観点から、通常250~5,000、好ましくは350~2,500、さらに好ましくは400~1,500である。官能基数は通常2~4、好ましくは2~3とくに2である。

【0016】上記(B21)としては、①低分子ポリオールおよび/またはポリエーテルポリオールとジカルボン酸との縮合重合によるもの；②低分子ポリオールおよび/またはポリエーテルポリオールにラクトンモノマーを開環付加したものおよびそのジカルボン酸変性体；③低分子ポリオールおよび/またはポリエーテルポリオールと炭酸ジエステル(炭酸ジメチル、炭酸エチレンなど)との縮合重合によるもの；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0017】上記低分子ポリオールには、水酸基当量が250未満の2~3価またはそれ以上のポリオールが含まれる。その具体例としては、2価アルコール[たとえば炭素数2~12の脂肪族ジオール類[直鎖ジオール(エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなど)、および分岐鎖を有するジオール(1,2-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,2-、1,3-および2,3-ブタンジオール、1,2-デカンジオールなど)]；および炭素数6~25の環状基を有するジオール類、たとえば特公昭45-1474号公報記載のもの：脂環基含有ジオール[1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、水添ビスフェノールAなど]、芳香環含有ジオール[m-およびp-キシリレングリコール、2価フェノール[単環2価フェノール(ヒドロキノン、レゾルシンなど)、ビスフェノール類(フェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFなど)、ジヒドロキシナフタレンなど]のアルキレンオキサイド付加物(水酸基当量250未満)、芳香族ジカルボン酸のビスヒドロキシアルキル(炭素数2~4)エステル[ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートなど]など]；3価アルコールたとえばグリセリン、トリメチロールプロパン、これらのアルキレンオキサイド付加物(水酸基当量250未満)；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。上記ポリエーテルポリオールと

しては後述の(B22)に挙げるものが使用できる。水酸基当量500以下のものが好ましい。これらのうち好ましいものは脂肪族ジオールおよび芳香環含有ジオールである。

【0018】上記および以下においてアルキレンオキサイドには炭素数2~10またはそれ以上のアルキレンオキサイド、およびそのフェニルもしくはハロ置換体が含まれ、エチレンオキサイド(以下EOと略記)、プロピレンオキサイド(以下POと略記)、1,2-、1,3-、1,4-および2,3-ブチレンオキサイド、ステレンオキサイド、炭素数5~10またはそれ以上の α -オレフィンオキサイド、エピハロヒドリン(エピクロロヒドリン等)およびこれらの2種以上の併用(ブロックおよび/またはランダム付加)が挙げられる。好ましいのはEO、POおよびこれらの併用(ブロックおよび/またはランダム付加)である。

【0019】上記①のジカルボン酸の具体例としては、炭素数4~15の脂肪族ジカルボン酸[コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸など]、炭素数8~15の芳香族ジカルボン酸[テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など]、これらのエステル形成性誘導体[無水物、低級アルキル(炭素数1~4)エステル、酸ハライド(酸クロライド等)など]およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0020】上記②のラクトンモノマーとしては、炭素数4~12のラクトンたとえば γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトンおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0021】該(B21)の具体例としては、ポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリブチレンイソフタレートジオール、ポリヘキサメチレンイソフタレートジオール、ポリネオペンチレンアジペートジオール、ポリエチレンプロピレンアジペートジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール、ポリブチレンヘキサメチレンアジペートジオール、ポリ(ポリテトラメチレンエーテル)アジペートジオール、ポリ(ジエチレングリコール)イソフタレートジオール、ポリカプロラクトンジオール、アジピン酸変性ポリカプロラクトンジオール、テレフタル酸変性ポリカプロラクトンジオール、イソフタル酸変性ポリカプロラクトンジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールおよびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0022】ポリエーテルポリオール(B22)としては、低分子ポリオール[例えば前述の(B21)の原料として例示したもの]にアルキレンオキサイドが付加した構造の化合物が挙げられる。

【0023】該(B22)の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキ

シエチレンーポリオキシプロピレン（ブロックおよび／またはランダム）グリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリオキシブチレンーポリオキシエチレン（ブロックおよび／またはランダム）グリコール、ポリオキシブチレンーポリオキシプロピレン（ブロックおよび／またはランダム）グリコール、ビスフェノールAのEOおよび／またはPO付加物、およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0024】(B2)のうち好ましいものはポリエステルポリオールであり、特に好ましいものは脂肪酸ジオールとジカルボン酸とくに芳香族ジカルボン酸との縮合ポリエステルジオールである。

【0025】必要により用いられる鎖伸長剤(B3)としては、低分子ポリオール(B31)およびポリアミン(B32)が挙げられる。該(B3)の官能基数は2〜3とくに2、水酸基(アミノ基)当量は250未満とくに200以下である。(B31)としては前記(B21)の原料として例示した低分子ポリオールおよびモノヒドロキシモノカルボン酸(ヒドロキシ酢酸、乳酸など)のグリコールエステル(例えば特開昭61-190717号公報に記載のもの)が挙げられる。(B32)としては、①炭素数2〜12の脂肪酸ポリアミン(エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジエチレントリアミンなど)；②炭素数6〜15の脂環式ポリアミン(4,4'-ジアミノシクロヘキシルメタン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ジアミノメチルシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)；③炭素数8〜15の芳香族脂肪酸ポリアミン(m-およびp-キシリレンジアミンなど)；芳香族ポリアミン(4,4'-ジアミノジフェニルメタン、トリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、フェニレンジアミンなど)；およびこれらのケチミン[アミノ基の一部または全部がケトン(炭素数3〜10、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン)でブロック(ケチミン化)されたもの]；ならびにこれらの2種以上の混合物が挙げられる。該(B32)のうちで好ましいものは、成形体の耐光性の観点から脂肪酸ポリアミン、脂環式ポリアミンおよびこれらのケチミンである。(B)における該(B3)の量は、(B2)の重量に基づいて通常0〜30%、好ましくは0.5〜20%である。

【0026】停止剤(B4)としては、1価アルコール(B41)およびモノアミン(B42)が挙げられる。(B41)の具体例としては、炭素数1〜20の脂肪酸1価アルコール(メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール、エチルセロソルブ、エチルカービトールなど)、炭素数6〜10の脂環式1価アルコール(シクロヘキサノールなど)、炭素数7〜20の芳香環含有1価アルコール[ベンジルアルコール、

ヒドロキシエチルベンゼン、1価フェノール類(フェノール、クレゾールなど)の(ポリ)オキシアルキレン(アルキレン基の炭素数2〜4、重合度1〜5)エーテルなど]およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。(B42)の具体例としては、アルキル基の炭素数1〜10のモノーおよびジアルキルアミン(メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミンなど)、炭素数6〜10の脂環式モノアミン(シクロヘキシルアミンなど)、炭素数6〜15の芳香環含有モノアミン(ベンジルアミン、アニリンなど)、炭素数4〜10の複素環式モノアミン(モルホリンなど)、ヒドロキシアルキル基の炭素数2〜4のモノーおよびジアルカノールアミン(モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミンなど)およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0027】(B)の数平均分子量は通常5,000〜100,000、好ましくは10,000〜50,000である。該(B)の末端は活性水素含有基(水酸基、アミノ基など)あるいは(B4)で停止されたものでもよい。好ましいのは後者である。

【0028】本発明の複合樹脂における(A)と(B)の重量比は、通常10:90〜60:40、好ましくは15:85〜50:50、さらに好ましくは20:80〜40:60である。(A)の比率が10未満では成形性が劣り得られた成形体の膜厚が不均一になり易く、60を超えると引張強度が低くなりソフト感も低下する。

【0029】本発明の複合樹脂は、(A)と(B)の相溶性が良好であるため、(A)および(B)を構成する分子は部分的相溶系からミクロ不均一系さらに分子混合系(いわゆる海・島構造)を形成し、その島成分の平均直径は通常5μm以下、好ましくは3μm以下である。該島成分の平均直径はたとえば走査型電子顕微鏡により測定することができる。上記の海・島構造は(A)および(B)のいずれか一方からなる海成分(連続相)と他方からなる島成分(分散相)から構成されるが、(B)が海成分で(A)が島成分であるものが成形体のソフト感の点で好ましい。

【0030】本発明の複合樹脂を製造する方法は特に限定されないが、以下の方法が例示できる。

①別々に製造した(A)と(B)とを溶融混合する方法。

②(A)の存在下で、(B1)と(B2)と必要に応じ(B3)および／または(B4)とを反応させて(B)を形成させる方法。

③あらかじめ過剰の(B1)と(B2)と必要に応じ(B3)とを反応させ、イソシアネート(NCO)基末端ウレタンプレポリマーを製造しておき、次いで(A)の存在下で該プレポリマーと(B3)および／または(B4)とを反応させて(B)を形成させる方法。

④ (B1) の存在下で (A1) をラジカル (共) 重合して (A) を製造しておき、次いでこれと (B2) および必要に応じ (B3) および/または (B4) とを反応させて (B) を形成させる方法。

⑤ (B1) の存在下で (A1) をラジカル (共) 重合して (A) を製造しておき、次いでこれに (B2) および必要により (B3) を加えて反応させ、NCO基末端ウレタンプレポリマーを形成させ、さらに該プレポリマーと (B3) および/または (B4) とを反応させて (B) を形成させる方法。

⑥ (B2) の存在下で (A1) をラジカル (共) 重合して (A) を製造しておき、次いで (B1) と必要に応じ (B3) および/または (B4) とを加えて反応させて (B) を形成させる方法。

⑦ (B2) の存在下で (A1) をラジカル (共) 重合して (A) を製造しておき、次いでこれに過剰の (B1) および必要により (B3) を加えて反応させNCO基末端ウレタンプレポリマーを形成させ、さらに該プレポリマーと (B3) および/または (B4) とを反応させて (B) を形成させる方法。

⑧ あらかじめ (B1) と (B2) および必要により (B3) とを反応させ、NCO基末端ウレタンプレポリマーを製造しておき、次いで該プレポリマーに、(B3) と、(A1) およびラジカル重合開始剤と必要により (A2) とを混合し、ポリウレタン化と同時にラジカル (共) 重合させる方法。

⑨ (A1) およびラジカル重合開始剤と必要に応じ (A2) と、(B1) と (B2) と必要に応じ (B3) および/または (B4) とを混合し、ワンショットで同時に (A) と (B) とを形成させる方法。

【0031】以上例示した方法のうち好ましいのは②～⑨の方法であり、さらに好ましいのは、複合樹脂がより安定的に得られる点で②、③、⑥および⑦の方法、とくに③および⑦の方法である。

【0032】上記②～⑨の方法において、必要によりイソシアネートに不活性な有機溶剤を使用することができる。該有機溶剤としては、エステル系溶剤 (酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピルなど)、エーテル系溶剤 (テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジ-n-ブチルエーテルなど)、ケトン系溶剤 [アセトン、メチルエチルケトン (以下MEKと略記)、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトンなど]、芳香族炭化水素系溶剤 (トルエン、キシレンなど) およびこれらの2種以上の混合溶剤が挙げられる。これらのうち好ましいものは酢酸エチル、テトラヒドロフラン、アセトン、MEK、トルエンおよびキシレンであり、特に好ましいものは酢酸エチル、アセトンおよびMEKである。有機溶剤を使用する場合のその使用量は (A) と (B) の合計重量に基づいて通常100%以下、好ましくは50%以下、さらに好

ましくは30%以下である。

【0033】上記③、⑥、⑦および⑧の方法におけるNCO基末端ウレタンプレポリマーを製造する際の (B1)、(B2) および (B3) の当量比は、(B1) 1当量に対し、(B2) は通常0.2～0.7当量、好ましくは0.3～0.6当量であり、(B3) は通常0～0.2当量、好ましくは0.05～0.15当量である。該プレポリマーのNCO基含量は通常1～10%、好ましくは2～6%である。該プレポリマーを鎖伸長する際の該NCO基と (B3) および (B4) の活性水素含有基 (OH、NH、NH₂) の合計の当量比は通常1:1～2、好ましくは1:1.1～1.5である。

【0034】上記①の方法における熔融混合温度は、通常50～350℃、好ましくは80～200℃である。混合時間は各成分の熱劣化が起こらないようできるだけ短時間で行うのがよく、通常0.5～60分、好ましくは1～30分である。

【0035】上記各方法におけるラジカル (共) 重合、プレポリマー形成およびポリウレタン樹脂形成の反応温度は通常30～200℃、好ましくは50～150℃である。反応時間にはとくに制限はないが、(B) の形成反応を高温 [たとえば (A) の熔融温度以上] で行う場合は各成分の熱劣化が起こらないようできるだけ短時間で行うのがよく、通常0.5～60分、好ましくは1～30分である。

【0036】上記各方法におけるプレポリマーの形成および/または (B) の形成反応において、反応を促進するために必要によりポリウレタンに通常用いられる触媒を使用することができる。該触媒としては、有機金属化合物 [例えばジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、オクタン酸鉛、オクタン酸ビスマス]；3級アミン [例えばトリエチレンジアミン、アルキル基の炭素数1～8のトリアルキルアミン (例えばトリエチルアミン)、ジアザビシクロアルケン類 (例えば1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7)]；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。触媒の使用量は (B) の重量に基づいて通常2%以下、好ましくは0.001～1%である。

【0037】本発明の複合樹脂を製造するための混合・反応装置としては、公知の各種混合機たとえば押し出し機、ニーダー、バンバリーミキサー、プラネタリーミキサー、および攪拌装置を備えた重合槽などが挙げられる。

【0038】該複合樹脂の粉体の製造方法については特に限定されないが、たとえば以下の方法が例示できる。
①ブロックまたはペレット状の複合樹脂を粉砕機を用いて粉体化する方法 (たとえば冷凍粉砕、衝撃粉砕など)。

② (A) とNCO基末端ウレタンプレポリマーとの混合物を分散安定剤 (C) を含む水中に分散させ、これに

(B3) および必要により (B4) を加えて鎖伸長反応させて複合樹脂の水性分散体を形成させ、該水性分散体から樹脂を分離乾燥して粉体を得る方法。

④複合樹脂を溶解しない非極性溶剤（脂肪族もしくは脂環族炭化水素系溶剤たとえばn-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン）中に該複合樹脂を分散させて非水分散体を形成させ、該非水分散体から樹脂を分離乾燥して粉体を得る方法。これらのうちでは、多量の有機溶剤を必要とせずしかも所望の粒度のビーズ状の粉体が容易に得られる点で、②の方法がとくに好ましい。

【0039】上記②の方法で用いられる分散安定剤

(C) としては特に限定されず公知のものを使用できる。具体例としては、セルロース系水溶性樹脂（メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなど）、ポリビニルアルコール（鹸化度80～95%）、ポリアクリル酸塩（ポリアクリル酸のナトリウム塩など）、マレイン酸共重合体の塩（スチレン-マレイン酸共重合体のナトリウム塩など）などが挙げられる。これらのうち好ましいものはポリビニルアルコールおよびポリアクリル酸塩である。該(C)の使用量は複合樹脂100重量部あたり通常0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部である。

【0040】上記②の方法で、プレポリマーを鎖伸長する際の(B3)および(B4)の量は、該プレポリマーのNCO基1当量あたり、(B3)は通常0.2～0.7当量、好ましくは0.3～0.6当量であり、(B4)は通常0～0.2当量、好ましくは0.05～0.15当量である。

【0041】該複合樹脂の示差熱分析による熱軟化開始温度は、粉体粒子同士のブロッキング防止および成形性の点から、通常120～200℃、好ましくは130～160℃である。

【0042】本発明の複合樹脂組成物を用いたスラッシュ成形用材料は、該複合樹脂の粉体に、可塑剤(D1)、ラジカル重合性不飽和基を分子内に2個以上有する化合物(D2)、顔料(D3)および安定剤(D4)から選ばれる添加剤(D)を含有させてなる。該(D)の添加方法は特に限定されず、複合樹脂製造の任意の段階で添加する方法または複合樹脂の粉体化後に添加する方法のいずれでもよいが、工業的観点から好ましいのは後者の方法である。

【0043】(D1)としては、特開2000-103957号公報、米国出願Ser. No. 09/406,129に記載のもの、たとえばポリアルキレングリコール（アルキレン基の炭素数2～4、重合度2～25）の芳香族モノカルボン酸（炭素数7～20：安息香酸など）ジエステル；フタル酸エステル【フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチルベンジル、フタル酸ジイソデシル等】；脂肪族2塩基酸エステル【アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジ-

2-エチルヘキシル等】；トリメリット酸エステル【トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリデシル等】；脂肪酸エステル【オレイン酸ブチル、ミリスチン酸イソブチル等】；脂肪族リン酸エステル類【トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリブトキシブチルホスフェート等】；芳香族リン酸エステル類【トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート等】；ハロゲン含有脂肪族リン酸エステル【トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(β-クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(トリブromoネオペンチル)ホスフェート等】；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは、成形体の低温物性および耐フォギング性の点から、ポリアルキレングリコールの芳香族モノカルボン酸ジエステルであり、特に好ましいものはポリエチレングリコール（重合度3～10）の安息香酸ジエステルおよびポリプロピレングリコール（重合度3～10）の安息香酸ジエステルである。

【0044】(D2)としては、たとえば特開2000-103956号、米国出願Ser. No. 09/405,840に記載のものが挙げられる。これらのうち好ましいものは(メタ)アクリル酸と多価アルコールとのエステル、アリルアルコールと多価カルボン酸とのエステルおよび多価アルコールのポリアリルエーテルであり、特に好ましいものはトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートおよびジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートである。該(D2)1分子当たりの不飽和基数は、耐久性向上効果および取扱い易さの点で、通常2～10、好ましくは3～6である。該(D2)は複合樹脂が光（紫外線）や熱により劣化する際に生じるラジカルを捕捉して(D2)自体が重合し、その結果スラッシュ成形体に耐光劣化性および耐熱劣化性等の長期耐久性を付与する作用を有する。

【0045】(D3)としては特に限定されず、公知の有機顔料および／または無機顔料を使用することができる。有機顔料としては例えば不溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン系顔料、キナクドリン系顔料等が挙げられ、無機顔料としては例えばクロム酸塩、フェロシアン化合物、金属酸化物、金属塩類（硫酸塩、珪酸塩、炭酸塩、リン酸塩等）、金属粉末、カーボンブラック等が挙げられる。

【0046】(D4)としては特に限定されず公知の酸化防止剤および／または紫外線吸収剤を使用することが

できる。酸化防止剤としては、フェノール系【たとえば 2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール等】；ビスフェノール系【たとえば 2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)等】；リン系【たとえばトリフェニルフォスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイト等】などが挙げられる。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系【たとえば 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等】；ベンゾトリアゾール系【たとえば 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等】；サリチル酸系【フェニルサリシレート等】；ヒンダードアミン系【たとえばビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等】などが挙げられる。

【0047】(A)と(B)の合計100部当たりの(D)の配合割合は、(D1)が通常2~80部、好ましくは5~50部であり、(D2)が通常0.1~10部、好ましくは0.5~5部であり、(D3)が通常0.01~5部、好ましくは0.1~3部であり、(D4)が通常0~5部、好ましくは0.01~3部である。上記および以下において、部は重量部を示す。

【0048】本発明のスラッシュ成形用材料には、さらに必要によりその他の添加剤を含有させることができる。該その他の添加剤としては、たとえばブロッキング防止剤【無機系のもの(微粉末シリカ、タルクなど)、有機系のもの(例えば特開2000-17033号公報に記載のもの)など】、内部離型剤(オルガノポリシロキサン、フッ素含有化合物など)、難燃剤(酸化アンチモンなど)などが挙げられる。該その他の添加剤の配合量は、(A)と(B)の合計100部当たり通常10部以下、好ましくは5部以下である。

【0049】該スラッシュ成形用材料の製造方法は特に限定されないが、たとえば以下の方法が例示できる。

①複合樹脂の粉体、(D1)~(D4)および必要によりその他の添加剤を一括して混合装置で混合する方法。
②あらかじめ(D1)~(D4)および必要によりその他の添加剤を混合しておき、これを複合樹脂の粉体と混合する方法。

③複合樹脂の粉体を製造する任意の段階であらかじめ(D1)~(D4)および必要によりその他の添加剤の一部または全部を含有させておく方法。
これらのうち製造工程の簡略化の点から②の方法が好ましい。

【0050】スラッシュ成形用材料の製造装置は特に限定されず、公知の粉体混合装置を使用することができる。粉体混合装置としては、高速剪断混合装置【例えばヘンシェルミキサー(商品名)など】、低速混合装置【例えばナウタミキサー、プラネタリーミキサーなど】などが挙げられる。

【0051】該スラッシュ成形用材料の平均粒径(重量平均)は通常50~400 μ m、好ましくは100~300 μ m、さらに好ましくは130~200 μ mである。平均粒径が50 μ m未満では粉体の流動性が悪くなり、スラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込まず成形が困難になり、400 μ mを越えると成形した表皮にピンホールが発生しやすくなる。また、100 μ m未満の粒子の割合は通常50%以下、好ましくは30%以下である。50%を越えると粉塵が発生し作業環境が悪化するとともに粉体の流動性が悪くなり、スラッシュ成形時に金型の細部まで粉体が入り込まず成形が困難となることがある。ここでいう平均粒径は【「TUBTEC」；レーゼンテック社製】などの粒度分布測定機で測定した篩以下50%の平均粒子径の値である。

【0052】また、安息角は通常35°以下、好ましくは33°以下であり、スパチュラ角は通常50°以下、好ましくは40°以下である。安息角およびスパチュラ角が上記範囲外であると粉体の流動性が悪くなり、スラッシュ成形時に金型の細部まで粉体が入り込まず成形が困難となることがある。ここでいう安息角およびスパチュラ角は【「パウダーテスタ」；ホソカワミクロン社製】で測定される値である。

【0053】本発明の成形材料を用いたスラッシュ成形方法において、モールドの温度は通常190~250℃、好ましくは200~230℃である。熔融成形の温度は通常150~220℃、好ましくは170~210℃である。また、脱型温度は通常60℃以下、好ましくは50℃以下である。

【0054】スラッシュ成形方法の手順の一例を示せば以下のとおりである。モールドに60℃以下で離型剤(シリコン系離型剤など)をスプレー、刷毛塗り等の方法で塗布し、このモールドを熱砂加熱、オイル加熱等により加熱する。次いでモールド内にスラッシュ成形用材料を導入し、10~45秒間保持(粉付け)した後余剰の該材料を除去し、さらに60~300秒、好ましくは70~120秒間保持して材料の熔融を完結させたのち、モールドを水冷法等により冷却、脱型することによりスラッシュ成形体(通常0.2~2mm厚さのシート)が得られる。

【0055】また、該シートを取り出すことなく同じモールド内にさらにポリウレタンフォーム原液を導入し、発泡させてコア材を形成させた後に脱型することで該スラッシュ成形体からなる表皮層を有する部材(例えば自動車のインストルメントパネル、コンソールパネル、アームレストなど)を製造することができる。ポリウレタンフォームとしてはたとえば密度が0.02~0.5g/cm³の軟質フォームおよび半硬質フォームが挙げられる。

【0056】本発明の複合樹脂を用いた材料からなるスラッシュ成形体は、外観、耐光性および耐熱性に優れる

ので、とくに自動車の内装材として好適に用いることができるほか、表皮付きソファ等インテリア家具など他の成形品への応用も可能である。

【0057】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0058】製造例1

攪拌装置および温度計を備えた反応容器に、水酸基当量が1,000、水酸基価が56のポリブチレンイソフタレートジオール820部を投入し3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いてIPDI120部を投入し、110℃で10時間反応を行いイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。該ウレタンプレポリマーの遊離イソシアネート含量は3.4%であった。上記と同様の反応容器に、スチレン100部、ベンゾイルパーオキサイド1.0部およびMEK100部を仕込み、70℃で4時間重合反応を行い、ポリスチレンのMEK溶液を得た。該ポリスチレンの数平均分子量は2,000であった。ビーカーに、上記ウレタンプレポリマー230部およびポリスチレンのMEK溶液124部とを投入した。これを「重合体含有プレポリマー1」とする。これにポリビニルアルコール[「PVA-235」、(株)クラレ製]3部を溶解した水溶液750部を添加し、ウルトラディスパーザー(ヤマト科学製)を使用して回転数9,000rpmで1分間混合した。この混合液全量を攪拌装置および温度計を備えた反応容器に移し、攪拌しながらイソホロンジアミン15部とジエタノールアミン1.5部を投入し、50℃で10時間反応を行った。反応終了後濾別、乾燥を行い、次いでブロッキング防止剤[「サイリシア978」(微粉末シリカ)、富士サイリシア化学製]1部および紫外線吸収剤[「DICTBS」、大日本インキ化学工業製]0.5部を加え、ビーズ状の複合樹脂の粉末(P1)を調製した。該(P1)の平均粒径[粒度分布測定機(レーゼンテック社製「TUBTEC」)を用いて測定。以下同様]は165μm、熱軟化開始温度(示差熱分析による。以下同様)は145℃であった。また該(P1)の粒子断面の島成分(ポリスチレン)の直径(走査型電子顕微鏡での観察による。以下同様)は1~2μmであった。

【0059】製造例2

製造例1と同様の反応容器に、水酸基当量が1,000、水酸基価が56のポリブチレンイソフタレートジオール820部を投入し3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いてスチレン250部およびベンゾイルパーオキサイド2.5部を投入し、100℃で5時間重合反応を行った。次いでIPDI120部を投入し、110℃で10時間反応を行いポリスチレン含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。該ポリスチレン含有ウレタンプレポリマーの遊離

イソシアネート含量は2.65%であった。これを「重合体含有プレポリマー2」とする。「重合体含有プレポリマー1」に代えて、該「重合体含有プレポリマー2」を290部用いた以外は製造例1と同様に、複合樹脂の粉末(P2)を調製した。該(P2)の平均粒径は175μm、熱軟化開始温度は145℃であった。また該(P2)の粒子断面の島成分(ポリスチレン)の直径は1~2μmであった。

【0060】製造例3

製造例1において、スチレン100部の代わりに、スチレン85部とAN15部の混合物を用いた以外は同様に、複合樹脂の粉末(P3)を調製した。該(P3)の平均粒径は160μm、熱軟化開始温度は140℃であった。また該(P3)の粒子断面の島成分(スチレン/AN共重合体)の直径は2~3μmであった。

【0061】製造例4

製造例1において、スチレン100部の代わりに、スチレン90部とブチルメタクリレート(BMA)10部の混合物を用いた以外は同様に、複合樹脂の粉末(P4)を調製した。該(P4)の平均粒径は175μm、熱軟化開始温度は135℃であった。また該(P4)の粒子断面の島成分(スチレン/BMA共重合体)の直径は3~4μmであった。

【0062】製造例5

製造例1において、ポリスチレンのMEK溶液124部を186部とした以外は同様に、複合樹脂の粉末(P5)を調製した。該(P5)の平均粒径は170μm、熱軟化開始温度は145℃であった。また該(P5)の粒子断面の島成分(ポリスチレン)の直径は1~2μmであった。

【0063】比較製造例1

製造例1において、スチレン100部の代わりに、エチルメタクリレート(EMA)70部とn-オクチルメタクリレート(OMA)30部の混合物を用いた以外は同様に、比較のための複合樹脂の粉末(P')を調製した。該(P')の平均粒径は165μm、熱軟化開始温度は130℃であった。また該(P')の粒子断面の島成分(EMA/OMA共重合体)の直径は8~20μmであった。

【0064】比較製造例2

製造例1において、スチレン100部の代わりに、スチレン50部とn-オクチルメタクリレート(OMA)50部の混合物を用いた以外は同様に、比較のための複合樹脂の粉末(P'')を調製した。該(P'')の平均粒径は155μm、熱軟化開始温度は135℃であった。また該(P'')の粒子断面の島成分(スチレン/OMA共重合体)の直径は6~15μmであった。

【0065】実施例1

(P1)100部、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート3部、ポリエチレングリコール(分子量20

0) の安息香酸ジエステル10部および酸化チタン
 [「タイペークR-820」、石原産業(株)製] 1部
 をヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間
 混合した。混合後100℃で1時間熟成した後40℃ま
 で冷却し、「サイリシア978」1部を添加混合し、ス
 ラッシュ成形用材料(S1)を得た。該(S1)の平均
 粒径は187 μ mであり、100 μ m未満の粒子含量は
 11%であった。

【0066】実施例2

(P1)の代わりに(P2)を用いた以外は実施例1と
 同様にして、スラッシュ成形用材料(S2)を得た。該
 (S2)の平均粒径は185 μ mであり、100 μ m未
 満の粒子含量は5%であった。

【0067】実施例3

(P1)の代わりに(P3)を用いた以外は実施例1と
 同様にして、スラッシュ成形用材料(S3)を得た。該
 (S3)の平均粒径は175 μ mであり、100 μ m未
 満の粒子含量は7%であった。

【0068】実施例4

(P1)の代わりに(P4)を用いた以外は実施例1と
 同様にして、スラッシュ成形用材料(S4)を得た。該
 (S4)の平均粒径は183 μ mであり、100 μ m未
 満の粒子含量は8%であった。

【0069】実施例5

(P1)の代わりに(P5)を用いた以外は実施例1と
 同様にして、スラッシュ成形用材料(S5)を得た。該
 (S5)の平均粒径は183 μ mであり、100 μ m未
 満の粒子含量は10%であった。

【0070】比較例1

(P1)の代わりに(P')を用いた以外は実施例1と

同様にして、比較のためのスラッシュ成形用材料(S
 6)を得た。該(S6)の平均粒径は175 μ mであ
 り、100 μ m未満の粒子含量は12%であった。

【0071】比較例2

(P1)の代わりに(P'')を用いた以外は実施例1と
 同様にして、比較のためのスラッシュ成形用材料(S
 7)を得た。該(S7)の平均粒径は165 μ mであ
 り、100 μ m未満の粒子含量は11%であった。

【0072】実施例6～10および比較例3～4

スラッシュ成形用材料(S1)～(S7)をそれぞれ2
 20℃に加熱したモールドに15秒間接触させ熱溶解
 後、未溶解の材料を除去し、さらに60秒間保持して溶
 融を完結させた後、モールドを水冷して脱型し厚さが約
 1mmの成形シートを作製した。得られた各成形シート
 について下記試験方法により性能試験を行った。その結
 果を表1に示す。

伸び率および100%モジュラス：JIS-K6301
 に準じて測定した。

外観：シート表面の色ムラを下記評価基準で目視判定し
 た。

○：均一、△：僅かに色ムラが確認できる、×：色ムラ
 あり

耐アルコール性：成形シート表面にエタノールをスポイ
 ドで数滴垂らし、25℃で60分、次いで80℃で60
 分保持後、該シート表面を水で湿した布で拭き、表面状
 態の変化を観察した。無変化の状態を5級、損傷が著し
 い状態を1級とし5段階評価で示した。

【0073】

【表1】

	実施例					比較例	
	6	7	8	9	10	3	4
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
伸び率(%)	265	275	290	305	220	220	230
100%モジュラス(kg/cm ²)	53	52	49	42	45	35	38
外観	○	○	○	○	○	△	△
耐アルコール性	5級	5級	5級	5級	5級	2級	3級

【0074】実施例11～15および比較例5～6
 実施例6～10および比較例3～4と同様にして得た
 (S1)～(S7)からなる各成形シートをモールド内
 にセットした状態で、ウレタンフォーム発泡原液[E
 Oチップドポリオキシプロピレントリオール(数平均分子
 量5,000)95部、トリエタノールアミン5部、水
 2.5部、トリエチルアミン1部およびポリメリックM
 DI61.5部からなる]を注入し発泡密着させ、(S
 1)～(S7)からなる各表皮層を有するウレタンフ

ーム成形体を得た。これらの成形体を120℃の循環オ
 ープン内で500時間熱処理した後、成形体からウレタ
 ンフォームを取り除き、各成形シート(表皮層)につい
 て下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表
 2に示す。

伸び率：JIS-K6301に準じて測定した。

変色度合：下記評価基準で目視判定した。

○：変色なし、△僅かに変色、×：著しく変色

【0075】

【表2】

	実施例					比較例	
	11	12	13	14	15	5	6
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
熱処理後の伸び率(%)	225	237	240	238	180	150	160
保持率(%)	85	86	83	78	82	68	70
変色度合	○	○	○	○	○	△	△

【0076】実施例16～20および比較例7～8

実施例11～15および比較例5～6と同様にして得た(S1)～(S7)からなる各表皮層を有するウレタンフォーム成形体を、それぞれブラックパネル温度83℃のカーボンアークフェードメーター内で400時間処理した。処理後成形体からウレタンフォームをとり除き、各成形シート(表皮層)について下記試験方法により性

能試験を行った。その結果を表3に示す。

伸び率：JIS-K6301に準じて測定した。

変色度合：下記評価基準で目視判定した。

○：変色なし、△僅かに変色、×：著しく変色

【0077】

【表3】

	実施例					比較例	
	16	17	18	19	20	7	8
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
フェードメータ処理後の伸び率(%)	217	223	232	228	183	145	156
保持率(%)	82	81	80	75	83	66	68
変色度合	○	○	○	○	○	△	△

【0078】

【発明の効果】本発明のスラッシュ成形用複合樹脂組成物は下記の効果を有する。

1. 従来の複合樹脂に比べ、優れた耐久性を有する成形体を与えることができる。
2. しかも、樹脂同士の相溶性が優れるため外観が良好で、ソフト感、耐光性、耐熱性および耐アルコール性に優れた成形体を得ることができる。

3. また、ウレタン樹脂単独の場合に比べ、低コスト化および軽量化を実現でき、かつ成形性の向上を達成することができる。

上記効果を奏することから本発明の複合樹脂組成物からなるスラッシュ成形用材料から得られる成形体は、インストルメントパネルをはじめ各種自動車内装材としてとくに有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード(参考)

C08J 5/00

CFF

C08J 5/00

CFF

C08L 25/00

C08L 25/00

// B29K 25:00

B29K 25:00

75:00

75:00

B29L 31:58

B29L 31:58

- (72) 発明者 西口 英夫
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内
- (72) 発明者 竹内 誉人
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内
- (72) 発明者 野村 真人
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

Fターム(参考) 4F071 AA22 AA22X AA53 AC10
AD02 AD06 AE04 AE05 AE09
AE18 AF57 BB13

4F205 AA13 AA31 AB03 AB06 AB07
AB12 AC04 AH26 GA12 GB01
GC04 GE24

4J002 BC01X BC04X BC06X BC07X
BC08X BC09X BC11X CH053
CK03W CK04W DA036 DA066
DE046 DE186 DE206 DF006
DG046 DH046 DJ006 EE036
EH036 EH076 EH096 EH146
EJ026 EJ036 EJ066 EU086
EU176 EW046 EW056 EW066
FD023 FD026 FD056 FD076
FD096 FD130 FD200 GN00
HA09

4J034 BA08 CA02 CA04 CA13 CA15
CA17 CB03 CB07 CB08 CC03
CC05 CC09 CC12 CC23 CC26
CC28 CC37 CC45 CC52 CC61
CC62 CC67 DA01 DB03 DB04
DB07 DF01 DF11 DF12 DF16
DF17 DF20 DF21 DF22 DG03
DG04 DG10 DG12 DG16 DH02
DH06 DP03 DP12 DP13 DP14
DP17 DP18 HA01 HA07 HB06
HB07 HB08 HB09 HB12 HC03
HC12 HC13 HC17 HC22 HC34
HC35 HC46 HC52 HC61 HC67
HC71 HC73 JA13 JA14 JA27
MA01 MA02 MA03 MA04 MA12
MA14 MA16 MA22 MA24 MA26
QC04 QD06 RA12